

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3605518 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 05 518.2
㉔ Anmeldetag: 20. 2. 86
㉕ Offenlegungstag: 27. 8. 87

⑤ Int. Cl. 4:
G 01 N 21/01
G 01 N 21/26
G 01 N 21/84
G 01 N 21/85
G 01 N 21/31
// G 01 N 30/74

Behördeneigentum

DE 3605518 A1

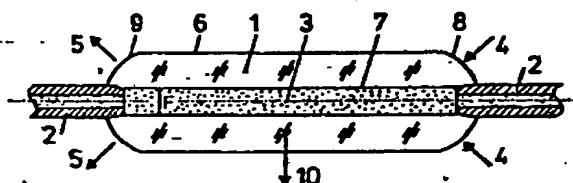
㉚ Anmelder:
Schrader, Bernhard, Prof. Dr.-Ing., 4300 Essen, DE

㉛ Vertreter:
Münich, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Neldl-Stippler,
C., Dipl.-Chem.Dr.phil.nat.; Petra, E., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw.; Schiller, W., Dr.; Steinmann, O., Dr.,
Rechtsanw., 8000 München

㉜ Erfinder:
Schrader, Bernhard, 4300 Essen, DE; Wyzgol,
Raimund, 4800 Dortmund, DE; Heinrich, Petra, 4300
Essen, DE

⑤4 Meßzelle für die Spektrometrie sowie Verfahren zum Messen der Adsorption oder Emission einer Probe im Rohrrinnenraum dieser Meßzelle

Die Erfindung betrifft eine Meßzelle für die Spektrometrie, insbesondere die IR-, UV-/VIS-Absorptions-Spektrometrie bzw. Fluoreszenz- oder Ramanspektrometrie, mit einem im wesentlichen zylindrischen Rohr (1) aus für die Meßstrahlung transparentem Material, dessen Brechungsindex größer ist als der des an die Rohrrinnenwand angrenzenden Mediums (3, 14), wobei Rohrrinnenwand (7) und Rohraußenwand (6, 13) parallel zueinander verlaufen und im Rohrrinnenraum (3) eine Probe (3, 14) in Kontakt mit der Rohrrinnenwand (7) angeordnet ist sowie ein Verfahren zum Messen der Absorption oder Emission einer im Rohrrinnenraum der Meßzelle angeordneten Probe.



DE 3605518 A1

Patentansprüche

1. Meßzelle für die Spektrometrie, insbesondere die IR-, UV-/VIS-Absorptions-Spektrometrie bzw. Fluoreszenz- oder Ramanspektrometrie, gekennzeichnet durch ein im wesentlichen zylindrisches Rohr (1) aus für die Meßstrahlung transparentem Material, dessen Brechungsindex größer ist als der des an die Rohrrinnenwand angrenzenden Mediums (3, 14), wobei Rohrrinnenwand (7) und Rohraußenwand (6, 13) parallel zueinander verlaufen und im Rohrrinnenraum (3) eine Probe (3, 14) in Kontakt mit der Rohrrinnenwand (7) angeordnet ist.
2. Meßzelle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr (1) mindestens ein Meßstrahleintrittsfenster (8, 11) und ein Meßstrahlaustrittsfenster (9, 12) aufweist, die bevorzugt an den Rohrenden angeordnet sind und beispielsweise konisch oder sphärisch sein können.
3. Meßzelle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Rohrrinnenraum (3) ein Verdränger (15) angeordnet ist.
4. Meßzelle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdränger (15) im wesentlichen aus lichtleitendem Material, wie einem ATR-Kristall besteht.
5. Meßzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zylindrische Rohr (1) im Bereich zwischen Eintritts- und Austrittsfenster (8, 11 bzw. 9, 12) eine Außenwand (13) mit reduziertem Durchmesser besitzt.
6. Meßzelle gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zylindrische Rohr (1) im wesentlichen aus einem Mineral- oder Kunststoffglas, Diamant, Saphir, Thalliumbromid-Jonid, Zinkselenid, Silicium, Germanium, Zinksulfid, Kalziumdifluorid, Kaliumbromid oder Natriumchlorid besteht.
7. Meßzelle gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Rohrrinnenraum (3) ein Phasenmaterial (14) angeordnet ist, das zu untersuchende Verbindungen oder Substanzgemische isoliert oder selektiv anreichert bzw. auftrennt.
8. Meßzelle gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Rohrrinnenraum (3) mehrere Schichten, bevorzugt mit unterschiedlicher Selektivität, über und/oder nebeneinander, angeordnet sind.
9. Meßzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Rohrrinnenraum eine semipermeable Membran angeordnet ist.
10. Meßzelle gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßzelle thermostatisierbar ist.
11. Meßzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrrinnenwand (7) und/oder die Rohraußenwand (6, 13) bzw. die Fenster (8, 9, 11, 12) zumindest teilweise verspiegelt sind.
12. Verfahren zum Messen der Absorption oder Emission einer im Rohrrinnenraum einer Meßzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 angeordneten Probe, dadurch gekennzeichnet, daß die zu untersuchende Probe im Rohrrinnenraum in Berührung mit der Rohrrinnenwand angeordnet wird, daß mindestens ein Meßstrahl in die Wand des zylindrischen Rohrs durch das Meßstrahleintrittsfenster

eingestrahlt wird, so daß an der Rohrrinnenwand (7) Totalreflexion bzw. abgeschwächte Totalreflexion erfolgt, daß der Meßstrahl nach mehrfacher Reflexion in der Rohrwand aus dem Meßstrahlaustrittsfenster austritt und in an sich bekannter Weise analysiert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein zum Meßstrahl ähnlich geführter Vergleichsstrahl eingestrahlt wird, der jedoch nur an der Außenwand des Rohres (6, 13) helixartig total reflektiert wird, die Innenwand (7) jedoch nicht trifft und beide Strahlen nach dem Austritt aus dem Meßstrahlaustrittsfenster in an sich bekannter Weise, wie bei einem Zweistrahl-Spektrometer, verarbeitet werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine stationäre Phase eines Chromatographie-Verfahrens im Rohrrinnenraum (3) eingebracht oder auf der inneren Wand des Probenzylinders (7) aufgebracht wird und von der zu untersuchenden Probe durchströmt wird, wobei gleichzeitig oder anschließend das ATR-Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- oder Raman-Spektrum gemessen wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßzelle thermostatisiert wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Lichtstrahlen unterschiedlicher Wellenlängen getrennt von einander durch die Zelle geschickt werden, wobei das Licht monochromatisch oder multichromatisch ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Meßzelle gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie ein Verfahren zum Messen der Absorption oder Emission einer Probe im Rohrrinnenraum einer Meßzelle gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 12.

Die erfindungsgemäße Meßzelle eignet sich insbesondere zum Einsatz in der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Vermessung von kleinen bis kleinsten Probenmengen mittels Infrarot-Spektrometrie.

Die erfindungsgemäße Meßzelle kann jedoch genauso gut für die Mikrovermessung von Proben per Ramanspektrometrie, UV/VIS-Spektrometrie oder der Fluoreszenz-Spektrometrie eingesetzt werden. Im folgenden werden für Infrarot = IR, Ultraviolett = UV und Sichtbar = VIS als Abkürzungen verwandt.

Bei Vorliegen geringer Mengen Probe oder auch bei Vorliegen von die Meßstrahlung stark absorbierenden Lösungsmitteln ist — insbesondere für die IR-Spektrometrie — bereits vorgeschlagen worden, die Absorptionen mit Hilfe der sogenannten ATR-Technik bzw. der FMIR-Technik (ATR = Attenuated total reflection; FMIR = Frustrated multiple internal reflection) zu messen. So ist in der P 33 44 019 vorgeschlagen worden, eine zu messende Probe als Überzug auf einen ATR-Kristall aufzubringen.

Bei bekannten Verfahren wird in einem stabförmigen Lichtleiter geführte IR-Meßstrahlung unter dem Winkelbereich der Totalreflexion geführt, (P. A. Wilks, Industrial Research & Development, September 1982, S. 132; US-PS 33 70 502), wobei bei jeder Totalreflexion eine sogenannte quergedämpfte Welle aus dem Material des Stabes austritt und nach Durchdringung der auf dem ATR-Stab befindlichen Probe um wenige μm (in der

Größenordnung von 10 µm) wieder in den ATR-Kristall zurückkehrt. Dadurch werden dünnste Schichten IR-spektroskopisch untersucht; nach mehrfacher Reflexion an der ATR-Kristallwand wird der Strahl in an sich bekannter Weise in einem IR-Spektrometer analysiert. Es ist natürlich auch möglich, parallel zu dem Meßstrahl einen Vergleichsstrahl durch den ATR-Kristall laufen zu lassen, um derart eine Auswertung der Meßergebnisse in einem Zweistrahlphotometer durchzuführen.

Bei diesem Verfahren ist es nachteilig, daß das zur Messung benötigte Probevolumen immer noch relativ groß ist. In der P 33 44 019 ist vorgeschlagen worden, beispielsweise einen planaren ATR-Kristall mit einer das zu messende Probenmaterial anreichernden Schicht zu versehen, so daß durch das ATR-IR die im Anreicherungsmedium in größerer Menge vorhandene Probe oder das Substanzgemisch IR-spektrometrisch vermessen werden kann.

Die in dem Artikel von Wilks in Industrial Research & Development, Sept. 82, S. 132 ff. beschriebenen Verfahren sowie das Verfahren der P 33 44 019.0 sind dazu befähigt, kontinuierlich am ATR-Kristall vorbeiströmende Proben zu vermessen. Es ist jedoch nachteilig, daß das für Messungen in den Meßzellen nach dem Stand der Technik benötigte Probevolumen größer ist als das Idealvolumen, nämlich das Volumen der mobilen Phase, in welchem sich die zu vermessende abgetrennte Probe bzw. eine Fraktion daraus befindet, insbesondere bei chromatographischen Mikromethoden.

Es ist erwünscht, beispielsweise Fraktionen der Flüssigkeitschromatographie mit Hilfe der IR-Spektrometrie zu identifizieren, wie es für gaschromatographische Verfahren bereits möglich ist. Das bisher eingesetzte Verfahren zur IR-Detektion von Gaschromatographie-Fraktionen ist jedoch insofern nachteilig, als die zur Erzielung eines hinreichenden Signal-Rausch-Verhältnisses erforderliche Probemenge für die meisten Anwendungsgebiete, insbesondere in der Forschung, zu groß ist.

Auch die Bestimmung flüssig-chromatographischer Fraktionen mit Hilfe der UV-VIS-Absorptionsspektren, der Fluoreszenz- oder der Ramanspektren, insbesondere in kontinuierlicher Weise, ist erschwert, weil auch hier die erforderliche Probemenge meist größer als die des Idealvolumens ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Meßzelle für die Spektrometrie, insbesondere die IR-Spektrometrie u. dgl., zu entwickeln, bei der das Probenvolumen klein gehalten und trotzdem ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis erzielt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Meßzelle mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst. Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist durch die in Patentanspruch 12 aufgeführten Merkmale gekennzeichnet.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Gemäß der Erfindung wird ein Rohr aus einem für die Meßstrahlung transparentem Material mit einem wesentlich höheren Brechungsindex als dem im Rohrinnenraum befindlichen Material von der zu untersuchenden Probe durchströmt, falls es sich um eine kontinuierliche Messung handelt, bzw. wird die zu untersuchende Probe stationär in den Meßzelleninnenraum bzw. auf die Meßzelleninnenwand gebracht. Das transparente Rohr wirkt als Lichtleiter, in dessen Wandungen die Meßstrahlung total reflektiert wird. Dabei tritt an der

Rohrinnenwand eine abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection) auf. Durch das Auftreten der abgeschwächten Totalreflexion, wobei diese Absorption dem von der im Rohrinneren befindlichen Probe gemessenen IR-Spektrum entspricht, kann nun ein IR-Spektrum von kleineren Mengen Probe, als bisher möglich, gemessen werden. Mit Hilfe der sich in die Probe im Rohrinnenraum erstreckenden sogenannten quergedämpften Wellen (Engl.: evanescent waves) lassen sich auch Fluoreszenz- oder Ramanspektren anregen, die zur Analyse verwendet werden können.

Vorteilhafterweise weist die Meßzelle Meßstrahleneintritts- und Meßstrahlaustrittsfenster auf, welche beispielsweise sphärisch oder konisch ausgeführt sein können. Für besonders kleine Probenmengen kann im Rohrinnenraum ein Verdränger angeordnet sein. Der Verdränger kann im wesentlichen aus lichtleitendem Material (ATR-Kristall) bestehen.

Je nach Einsatzzweck kann das Rohr aus einem Mineral- oder Kunststoffglas, Diamant, Saphir, Thalliumbromid-Jodid, Silizium, Germanium, Zinkselenid, Zinksulfid, Kalziumdifluorid, Kaliumbromid, Natriumchlorid oder dergleichen bestehen. Im Rohrinnenraum kann auch ein Phasenmaterial angeordnet sein, das zu untersuchende Substanzen oder Substanzgemische selektiv anreichert bzw. in Art einer Chromatographie auftrennt. Auf diese Weise kann die Konzentration der zu vermessenden Substanz erhöht werden und damit das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren verbessert werden. Durch die selektive Anreicherung der zu messenden Substanzen ist es auch möglich, starke oder variable Banden des Lösungsmittels zu vermeiden, wie es insbesondere bei der Reversed-Phase Chromatographie notwendig ist. Es können auch mehrere Schichten auf der Rohrinnenwand über- bzw. nebeneinander aufgebracht sein, was z. B. zur Separation verschiedener Bestandteile der Probe oder zur Verschiebung von Spektranden durch Änderung der chemisch-physikalischen Umgebung des zu untersuchenden Moleküls und damit ggf. zur Auftrennung von sich überlappenden Banden führen kann. Es kann somit eine Probe z. B. in hydrophiler und hydrophober Umgebung vermessen werden.

Bei Durchströmung der Meßzelle mit einer Probe kann im Rohrinneren eine semipermeable Membran in Flußrichtung angeordnet sein, so daß bestimmte Bestandteile des zu untersuchenden Probenflusses selektiert werden.

Vorteilhafterweise ist die Meßzelle thermostatisierbar, so ist es beispielsweise möglich, das transparente Rohr mit Hilfe eines Peltier-Effekt-Kühlers, der durch Material mit niedrigem Brechungsindex thermisch an den Stab gekoppelt ist, zu kühlen; ggf. können auch Fraktionen im Inneren des Rohrs kondensiert und damit untersucht werden. Die Wirkung einer derartigen Kühlvorrichtung wurde bereits von N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, Harrick Scientific Corporation, Ossining NY 10562, USA, Seite 274, für andere spektroskopische Anordnungen beschrieben und würde sich bei der vorliegenden Meßzelle ebenfalls eignen.

Als Material für die Beschichtung des Rohrinnenraumes können alle Materialien verwendet werden, die die zu untersuchende Probe aus dem Probenmedium isolieren oder anreichern. Dazu eignen sich insbesondere die stationären Phasen für Flüssigkeits- oder Gaschromatographie.

Die Meßzelle wird erfindungsgemäß bei einer bevorzugten Verwendung so eingesetzt, daß die zu untersuchende Probe in das Rohrinnere gebracht wird und die

Meßstrahlung die Rohrwand in einem Winkelbereich durchsetzt, bei dem sowohl Totalreflexion an der Rohraußenwand als auch abgeschwächte Totalreflexion an der Rohrrinnenwand erfolgt.

Es ist vorteilhaft, wenn die Optik ein möglichst stark verkleinertes Bild der Aperturblende (Jaquinotblende bzw. Eintrittsspalt) des Spektrometers bzw. eines dazu konjugierten Objektes, des Strahlungsemitters oder der Lichtquelle, erzeugt. Eine optimale Größe des Rohrrinnenraumdurchmessers entspricht dem Durchmesser dieses Bildes. Der Teil der Strahlung, der zwar die Rohrwand durchläuft, den Rohrrinnenraum jedoch nicht trifft, läßt sich durch eine geeignete Vorrichtung (Blende, Ringspiegel) optisch abtrennen und gesondert untersuchen. Dadurch kann ein Zweistrahlverfahren verwirklicht werden, bei welchem Meß- und Referenzstrahlen im wesentlichen das gleiche optische System durchlaufen und welche rechnerisch derart ausgewertet werden können, daß ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis resultiert.

Die erfindungsgemäße Meßzelle kann auch chromatographiesäulenartig ausgebildet werden, so daß eine stationäre Chromatographiephase im Inneren der Zelle angeordnet wird und die nacheinander das Chromatographiematerial durchwandernden Fraktionen einzeln IR- bzw. UV- oder VIS-spektrometrisch vermessen werden. Gegebenenfalls kann die Meßzelle thermostatisiert werden. Man kann auch getrennte Lichtstrahlen unterschiedlicher Wellenlängen (mono- oder multichromatisch) durch die erfindungsgemäße Meßzelle schicken und anschließend in an sich bekannter Weise analysieren.

Bei besonders kleinen Proben kann das erforderliche Probenvolumen noch weiter reduziert werden, indem ein Teil des Rohrrinnenraumes mit einem Verdränger ausgefüllt wird. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß das zur Herstellung eines IR-Spektrums notwendige Probenvolumen nicht größer wird als das Volumen einer Fraktion bei einer chromatographischen Trennung.

Bei der Messung von Fluoreszenz-, Raman- oder auch Phosphoreszenz-Spektren kann die vom Meßvolumen emittierte Streuung bzw. die von den Molekülen emittierte Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-Strahlung senkrecht zur Achse des Rohres untersucht werden.

Falls kleine Probenmengen vorhanden sind, ist es auch günstig, eine dünne Rohrwand zu verwenden, wodurch die Häufigkeit der Reflexion und damit die Intensität der Spektren erhöht wird.

Vorteilhafterweise wird die erfindungsgemäße Meßzelle als Fortsetzung einer Leitung, welche in die Meßzelle mündet und sich von dieser aus fortsetzt, eingesetzt, wobei die Leitung gleichzeitig der Halterung der Meßzelle dient. Dabei kann die Zuführung der Proben-substanz in Richtung der Lichtleiter-Rohrachse erfolgen, so daß praktisch keine Vignettierung oder Störung des Meßstrahlenganges erfolgt.

Durch die erfindungsgemäße Meßanordnung ist es erstmals möglich, mit geringen Mengen Probe, auch in IR-Strahlung stark absorbierenden Lösungsmitteln zufriedenstellende IR-Spektren zu erhalten; insbesondere ist es erstmals möglich, eine IR-Meßzelle mit hinreichender Meßgenauigkeit, welche auch vollständige Spektren aufzunehmen vermag, als kontinuierliche Chromatographie-Überwachungs-Zelle einzusetzen.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden im folgenden

näher beschrieben. Dabei zeigt:

Fig. 1 eine erste bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßzelle mit sphärischen Fenstern im Längsschnitt;

Fig. 2 eine zweite erfindungsgemäße Meßzelle mit konischen Fenstern im Längsschnitt;

Fig. 3 eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßzelle für häufigere Reflexion in den Meßzellenwänden im Längsschnitt;

Fig. 4 die Meßzelle gemäß Fig. 1 mit Verdränger (15) und einer Phase (14), die die zu analysierende Substanz isoliert oder anreichert im Längsschnitt, und

Fig. 5 einen vergrößerten Ausschnitt der Fig. 4.

In Fig. 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßzelle, entlang der Längsachse des Rohres 1 geschnitten, gezeigt. Das Rohr 1 besteht aus einem transparenten Material mit höherem Brechungsindex als der Rohrrinnenraum 3. Im Rohrrinnenraum 3 befindet sich die zu untersuchende Probe, die mit Hilfe der Leitungen 2, welche auch der Halterung der Meßzelle dienen, zugeführt wird.

Die Meßstrahlung tritt als Eintrittsstrahl 4 durch ein sphärisches Eintrittsfenster 8 ein und wird bevorzugt auf den Bereich F fokussiert. Die Meßstrahlung trifft auf die Innenwand 7 des Rohres 1, wo abgeschwächte Totalreflexion auftritt, bei der die Meßstrahlung im Bereich der Absorptionsbanden des im Rohrrinnenraum befindlichen Materials durch Absorption abgeschwächt wird, falls es sich um eine Absorptionsmessung, wie beispielsweise bei der IR-Spektroskopie oder auch der UV- oder VIS-Spektroskopie handelt. Die Strahlung gelangt von dort an die äußere Wand des Rohrs, wo sie total reflektiert und wieder auf das Zentrum zurückgeworfen wird, um eine weitere abgeschwächte Totalreflexion zu durchlaufen. Schließlich verläßt ein austretender Meßstrahl 5 mit der Spektralinformation die Meßzelle. Der austretende Meßstrahl wird mit einer bekannten optischen Anordnung erfasst oder gesammelt und kann mit Hilfe eines Spektrometers in an sich bekannter Weise analysiert werden. Bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßzelle ist das Eintrittsfenster 8 und das Austrittsfenster 9 sphärisch ausgebildet. Durch die sphärische Ausbildung ist es möglich, den Winkel der Meßstrahlung (4, 5) zur Rohrachse so zu wählen, daß die abgeschwächte Totalreflexion optimal wird.

Falls mit der erfindungsgemäßen Meßzelle Raman- oder Fluoreszenz-Strahlung beobachtet werden soll, kann bei Verwendung einer sehr viel höheren Strahlendichte aufgrund der geringeren Quantenausbeute bei der Fluoreszenz-Spektrometrie bzw. der Schwäche des Raman-Effektes mit sehr intensivem Licht angeregt werden, beispielsweise Laser-Licht, und die Fluoreszenz- bzw. Raman-Strahlung senkrecht zur Rohrachse, in Richtung 10 in an sich bekannter Weise spektrometrisch untersucht werden. Beispielsweise kann dabei die Achse der Meßzelle auf den Eintrittsspalt des Fluoreszenz-Spektrometers oder auch des Raman-Spektrometers abgebildet werden.

In Fig. 2 ist eine weitere erfindungsgemäße Meßzelle dargestellt, bei der die Austrittsfenster 11 und 12 konisch geformt sind. Eine konische Ausbildung der Meßzelle ist günstig, wenn die abgeschwächte Totalreflexion unter einem bestimmten Winkel untersucht werden soll.

In Fig. 3 ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Meßzelle dargestellt, bei der der Durchmesser der Rohrwand verringert ist, wodurch die Zahl der Re-

flexionen an der Grenzschicht zur Probe, der Rohrrinnenwand 7 erhöht und damit eine Erhöhung des gemessenen Signal/Rausch-Verhältnisses, erzielt wird.

In Fig. 4 ist die Meßzelle der Fig. 1 dargestellt, welche mit einem Verdränger 15, der sich im Rohrrinnenraum 3 befindet und dadurch das Rohrrinnenraumvolumen erniedrigt, ausgerüstet ist. Durch Einsatz des Verdrängers 15 ist es möglich, mit geringsten Mengen Probe zufriedenstellende IR-Spektren zu erhalten. Dabei kann der Verdränger derart ausgebildet sein, daß er nur an wenigen Punkten der Rohrrinnenwand 13 anliegt; er kann aber auch in beliebiger Weise durch die Zuführleitungen 2 ohne Kontakt mit der Rohrrinnenwand 13 gehalten sein.

In Fig. 5 ist ein Ausschnitt des Längsschnittes durch die Meßzelle der Fig. 4 dargestellt, aus welcher ersichtlich wird wie stark das Probenvolumen durch Einsatz des Verdrängers 15 der erfindungsgemäßen Meßzelle verringert ist.

Durch die erfindungsgemäße Meßzelle ist es erstmals möglich, kontinuierlich Absorptions- bzw. Emissions-Spektren von geringsten Probemengen aufzunehmen, insbesondere ist es möglich, die erfindungsgemäße Meßzelle zur kontinuierlichen Detektion der Fraktionen chromatographisch aufgetrennter Proben einzusetzen, wobei die Chromatographie-Fraktionen durch den Rohrrinnenraum geleitet werden.

30

35

40

45

50

55

60

65

Nummer:
 Int. Cl.4:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

38 05 518
 G 01 N 21/01
 20. Februar 1986
 27. August 1987

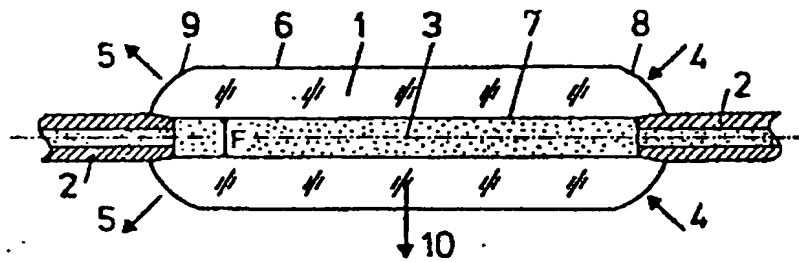


Fig. 1

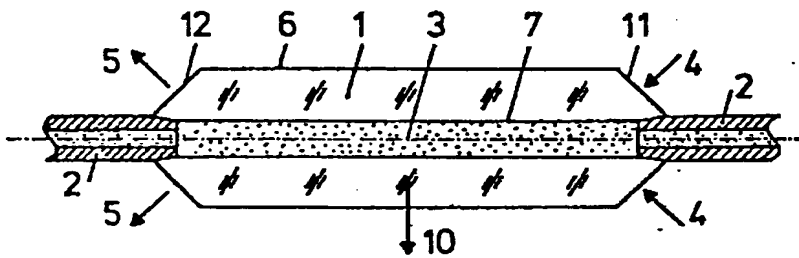


Fig. 2

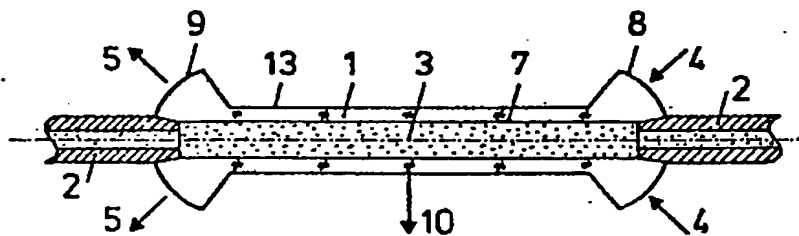


Fig. 3

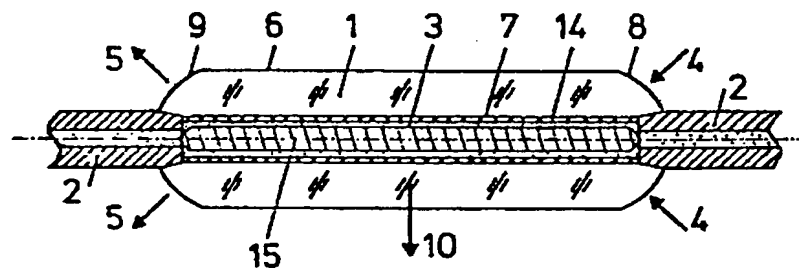


Fig. 4

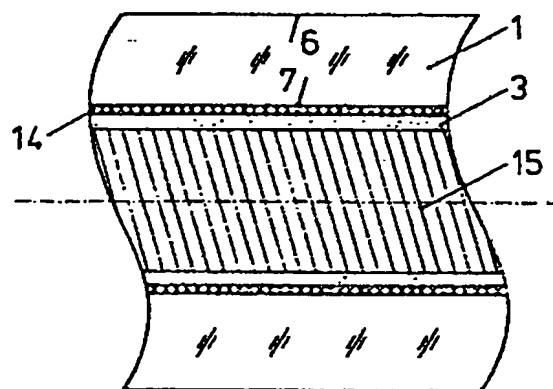


Fig. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.